

5.

Int. Cl. 2:

G 01 N 27/36

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



DEUTSCHES PATENTAMT

## Auslegeschrift 25 44 360

11

21

22

43

44

Aktenzeichen: P 25 44 360.1-52

Anmeldetag: 3. 10. 75

Offenlegungstag: 8. 4. 76

Bekanntmachungstag: 7. 12. 78

30

Unionspriorität:

32 33 31

4. 10. 74 Japan 114970 74

54

Bezeichnung: Kombinationselektrode für pH-Messungen

71

Anmelder: Horiba Ltd., Kyoto (Japan)

74

Vertreter: Spies, J., Dipl.-Phys., Pat.-Anw., 8000 München

72

Erfinder: Kotani, Haruo, Takatuki, Osaka; Kunifusa, Toshihiko; Sasaki, Kazunori, Kyoto (Japan)

56

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

GB 7 49 143

US 34 76 672

DE 25 44 360 B 2

FIG.1

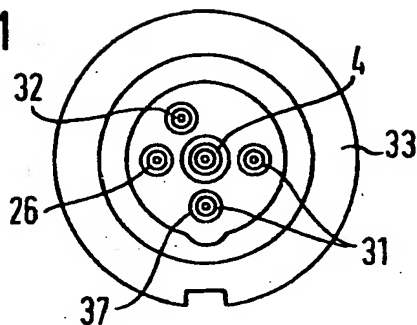
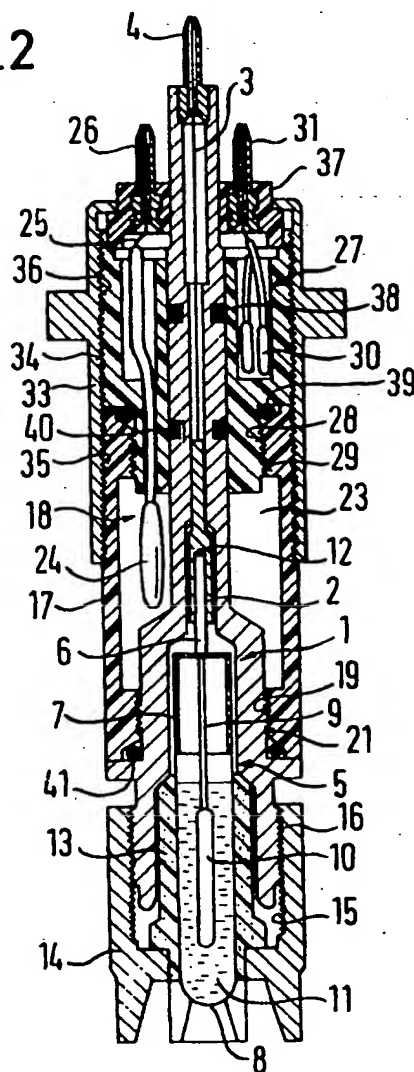


FIG.2



## Patentansprüche:

1. Kombinationselektrode für pH-Messungen, bestehend aus einem Hauptkörper, der von einem mittigen Körper gebildet ist, dessen Außenseite ein Teil der Bezugselektrode ist, deren Seitenwand das Diaphragma aufweist, einem zur Glaselektrode führenden, im Inneren des mittigen Körpers vorgesehenen Kontaktstift, wobei die Glaselektrode selber eine Kappe, eine Glasmembran, einen inneren Leitungsdraht und eine innere Lösung aufweist und die ganze Kombinationselektrode mit einer Schutzkappe bzw. einem Rohr versehen ist, dadurch gekennzeichnet, daß der mittige Körper (1) eine die Glaselektrode (5) aufnehmende Ausnehmung aufweist, die mit dem Kontaktstift (2) versehen ist, der eine einen Leitungsstift (6) aufnehmende Ausnehmung am inneren Ende der die Glaselektrode (5) aufnehmenden Ausnehmung hat, daß die Glaselektrode (5) und die Bezugselektrode (18) durch den mittigen Körper (1) räumlich voneinander getrennt sind, und die den Leitungsstift (6) aufweisende Glaselektrode (5) entfernbar in die dafür vorgesehene Ausnehmung so einfügbar ist, daß der Leitungsstift (6) in die dafür vorgesehene Ausnehmung eingreift und die Glasmembran (8) über das Ende des mittigen Körpers (1) vorsteht, daß außerdem die Schutzkappe (14) entfernbar auf dem mittigen Körper (1) um die Glaselektrode (5) herum befestigt ist und das untere Ende über das Ende der Glasmembran (8) vorsteht, daß eine Packung (13) um die Glaselektrode (5) herum vorgesehen ist, die teilweise oder ganz in die die Glaselektrode (5) aufnehmende Ausnehmung eingefügt ist und in Eingriff mit der Schutzkappe (14) steht, daß die Packung (13) in engem Kontakt mit der Umfangsoberfläche der Glaselektrode (5) und einem Teil des mittigen Körpers (1) ist, und daß als Diaphragma eine feste, poröse Seitenwand (17) der Bezugselektrode (18) vorgesehen ist.

2. Kombinationselektrode nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Seitenwand (17) aus einem organischen Material, einem anorganischen Material von keramischem Zustand oder einem mit organischem Material beschichteten anorganischen Material von keramischem Zustand hergestellt ist.

Die Erfindung betrifft eine Kombinationselektrode für pH-Messungen, bestehend aus einem Hauptkörper, der von einem mittigen Körper gebildet ist, dessen Außenseite ein Teil der Bezugselektrode ist, deren Seitenwand das Diaphragma aufweist, einem zur Glaselektrode führenden, im Inneren des mittigen Körpers vorgesehenen Kontaktstift, wobei die Glaselektrode selber eine Kappe, eine Glasmembran, einen inneren Leitungsdraht und eine innere Lösung aufweist und die ganze Kombinationselektrode mit einer Schutzkappe bzw. einem Rohr versehen ist.

Für die Messung des pH-Wertes mittels des Verfahrens, welches das Elektrodenpotential benutzt, wurde, da es hierbei erforderlich ist, eine Glaselektrode und eine Bezugselektrode zu benutzen, eine Kombinationselektrode in weitem Umfang verwendet, die eine Kombination von zwei Elektroden in einem Körper ist. In diesem Falle ist es sehr oft erforderlich, eine

Glasmembran, welche das wichtigste, in der Elektrode angebrachte Teil ist und die sehr anfällig bzw. schwach sowie leicht zerstörbar ist, aufgrund dieser Eigenschaften und der sich daraus ergebenden Schwierigkeiten auszutauschen. Da die erwähnte Kombinationselektrode eine Kombination von zwei Elektroden ist, nämlich einer Glaselektrode und einer Bezugselektrode, die sich in einem Körper befinden, ist es dann, wenn die Glasmembran zerstört oder abgeschliffen bzw. -gerieben ist und es unmöglich wird, sie weiter zu benutzen, erforderlich, den gesamten Körper der Kombinationselektrode selbst auszutauschen. Das ist ein ernsthafter Nachteil der genannten Kombinationselektrode.

Um diesen Nachteil zu überwinden, wurden verschiedene Einrichtungen vorgeschlagen, beispielsweise eine solche, wie sie in der japanischen Gebrauchsmusteranmeldung beschrieben ist, die unter der Nr. 19 675/1967 veröffentlicht wurde; in dieser Einrichtung ist das außenseitige Rohr in spezieller Weise Y-förmig ausgebildet, was sehr nachteilig für den Gebrauch oder die Lagerung ist. Darüber hinaus ist es bei der Einrichtung nach der erwähnten japanischen Gebrauchsmusteranmeldung dann, wenn die Glasmembran beschädigt bzw. zerstört ist, auch wenn es möglich ist, nur die Glaselektrode auszutauschen, notwendig, letztere einschließlich ihres außenseitigen Leitungsdrahts, der mit einem Detektor (beispielsweise einem Voltmeter bzw. Spannungsmesser) verbunden wird, auszutauschen, da der Leitungsdraht an der Glaselektrode in einem Körper angebracht ist.

Schließlich ist aus der GB-PS 7 49 143 eine Kombinationselektrode für pH-Messungen der eingangs genannten Art bekannt geworden, jedoch besitzt diese Kombinationselektrode einen solchen Aufbau, daß keine Minimalisierung von auszutauschenden und bei einem Austausch aufgrund eines Abschleifens oder einer Zerstörung der Glasmembran wegzuerwerfenden Materialien möglich ist.

Im einzelnen ist bei der Kombinationselektrode nach der vorgenannten britischen Patentschrift ein Rohr aus rostfreiem Stahl dazu vorgesehen, eine für den speziellen Gebrauch vorhandene Elektrode zu schützen, d. h. also; daß eine besondere Einrichtung zum Schutz der Elektrode benötigt wird. Weiterhin ist die Flüssigkeitsverbindung, wie sie in der Kombinationselektrode nach der GB-PS 7 49 143 beschrieben ist, äußerst kompliziert, da sie aus der eigentlichen Flüssigkeitsverbindung, aus Wülsten und einem Metalldraht zusammengesetzt ist. Obwohl in dieser Druckschrift davon die Rede ist, daß eine andere Art einer Flüssigkeitsverbindung verwendet werden kann, ist nur ein solches Beispiel angeführt, nämlich die Verwendung von Asbestfasern anstelle des metallischen Drahts. Diese Flüssigkeitsverbindung ist in jedem Falle schwierig herzustellen, so daß sie für die Massenproduktion nicht geeignet ist. Außerdem kann es, obwohl die Isolierung und die räumliche Trennung der Glaselektrode und der Bezugselektrode nach der genannten britischen Patentschrift durch eine Isolierungsdichtung vorgenommen werden, manchmal vorkommen, daß bei hoher Temperatur eine Leckage vorhanden ist, da ein Unterschied in den Ausdehnungskoeffizienten der isolierenden Abdichtung und eines damit zusammenwirkenden, kegelförmigen Teils besteht und da diese Teile benetzbar sind.

Es sei noch erwähnt, daß aus der US-PS 24 76 672 eine Glaselektrode bekannt ist, die über eine Steckvorrichtung mit einer Kappe verbunden werden kann.

Dieser Aufbau macht es möglich, einen Körper einer Elektrode selbst auf einen Stopfen aufzusetzen und ihn von dem Stopfen leicht abzunehmen, damit eine Sterilisation mit Dampf leicht durchgeführt werden kann. Dieser Aufbau ist aber in keiner Weise ökonomisch, wenn die Elektrode als austauschbare Elektrode verwendet wird, da Materialien, die beim Austausch wegwerfen werden müssen, in großem Umfang vorhanden sind. Denn im Falle der Elektrode nach der genannten US-Patentschrift müssen fast alle Teile der Elektrode beim Austausch wegwerfen werden.

Aufgabe der Erfindung ist es, eine Kombinationselektrode für pH-Messungen der eingangs genannten Art zu schaffen, bei der die Materialien, die auszutauschen sind und die bei einem Austausch aufgrund eines Abschleifens oder einer Zerstörung der Glasmembran wegwerfen werden müssen minimalisiert werden.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß der mittige Körper eine die Glaselektrode aufnehmende Ausnehmung aufweist, die mit dem Kontaktstift versehen ist, der eine einen Leitungsstift aufnehmende Ausnehmung am inneren Ende der die Glaselektrode aufnehmenden Ausnehmung hat, daß die Glaselektrode und die Bezugselektrode durch den mittigen Körper räumlich voneinander getrennt sind und die den Leitungsstift aufweisende Glaselektrode entferntbar in die dafür vorgesehene Ausnehmung so einfügbar ist, daß der Leitungsstift in die dafür vorgesehene Ausnehmung eingreift und die Glasmembran über das Ende des mittigen Körpers vorsteht, daß außerdem die Schutzkappe entferntbar auf dem mittigen Körper um die Glaselektrode herum befestigt ist und das untere Ende über das Ende der Glasmembran vorsteht, daß eine Packung um die Glaselektrode herum vorgesehen ist, die teilweise oder ganz in die die Glaselektrode aufnehmende Ausnehmung eingefügt ist und in Eingriff mit der Schutzkappe steht, daß die Packung in engem Kontakt mit der Umfangsoberfläche der Glaselektrode und einem Teil des mittigen Körpers ist, und daß als Diaphragma eine feste, poröse Seitenwand der Bezugselektrode vorgesehen ist.

Auf diese Weise sind die auszutauschenden und bei einem Austausch aufgrund von Abschleifen oder Zerstörung der Glasmembran wegzuwerfenden Materialien auf ein Minimum beschränkt. Außerdem läßt sich die Kombinationselektrode nach der Erfindung leicht in Massenproduktion herstellen, da sie in der Weise herstellbar ist, daß nur ein definiertes Material geformt zu werden braucht, und infolgedessen ist die erfindungsgemäße Kombinationselektrode außerordentlich wirtschaftlich. Weiterhin ist eine vollständige Isolierung beider Elektroden, nämlich der Glaselektrode und der Bezugselektrode, möglich, da sie räumlich durch das Vorhandensein des mittigen Körpers voneinander getrennt sind.

Darüber hinaus ist keine zusätzliche Einrichtung für den Schutz der Kombinationselektrode erforderlich, weil der Schutz durch die Elektrode selbst erreicht wird, da die Schutzkappe und die Kappe der Glaselektrode sowie die feste und poröse Seitenwand, die gleichzeitig als Flüssigkeitsverbindung dient, den Schutz der Glaselektrode gewährleisten.

Mit der Erfindung wird also eine Kombinationselektrode zur Verfügung gestellt, die einen solchen Aufbau hat, daß es dann, wenn es erforderlich ist, die Glasmembran, welche am wichtigsten in der Kombinationselektrode ist und welche sehr zart ist, so daß sie

leicht zerstört werden kann, und es demgemäß notwendig ist, dieselbe sehr oft auszutauschen, aufgrund einer Abnutzung bzw. eines Abschleifens oder einer Beschädigung bzw. Zerstörung nötig wird, einen Austausch vorzunehmen, das notwendige Teil, das ausgetauscht werden muß, so klein ist, daß der Austausch leicht ausgeführt werden kann und daß darüber hinaus Materialien, die wegwerfen werden müssen, sehr geringfügig bzw. klein sind. Der außenseitige Schutz dieser Elektrode ist stark, und die Elektrode kann niemals durch einen einfachen Zusammenstoß zerstört bzw. unbrauchbar gemacht werden, und der Körper hat außerdem eine moderne und günstige stabartige Form und ist demgemäß sehr leicht bei der Verwendung oder bei der Aufbewahrung der Elektrode zu handhaben.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der Erfindung zeichnet sich dadurch aus, daß die Seitenwand aus einem organischen Material, einem anorganischen Material von keramischem Zustand oder einem mit organischem Material beschichteten anorganischen Material von keramischem Zustand hergestellt ist.

Die Erfindung wird nachstehend unter Bezugnahme auf die Figuren der Zeichnung anhand eines in diesen Figuren im Prinzip dargestellten, besonders bevorzugten Ausführungsbeispiels näher erläutert; es zeigt

Fig. 1 eine Aufsicht auf eine Kombinations-pH-Elektrode;

Fig. 2 einen Vertikalschnitt durch die Kombinations-pH-Elektrode der Fig. 1;

Fig. 3a bis 3f Vertikalschnittansichten von Einzelteilen der Kombinations-pH-Elektrode nach Fig. 1 und 2 und

Fig. 4 eine perspektivische Ansicht der Kombinations-pH-Elektrode, wobei Einzelteile auseinandergezogen dargestellt sind.

In den Figuren der Zeichnung ist mit 1 ein mittiger Körper von im wesentlichen zylindrischer Form bezeichnet, während 2 ein Kontaktstift ist, der leicht in das Innere des zentralen Körpers 1 eingefügt werden kann, und der auch leicht aus dem Inneren des mittigen Körpers 1 herausgenommen werden kann; dieser Kontaktstift 2 wird durch einen Leitungsdraht 3 und einen Leitungs- bzw. Anschlußstift 4 mit einem nicht dargestellten Detektor, beispielsweise einem Voltmeter bzw. einem Spannungsmesser, verbunden. Mit 5 ist eine Glaselektrode bezeichnet, welche eine notwendige jedoch minimale Anzahl von Teilen hat, wie einen mit einem hervortretenden bzw. herausragenden Leitungs- bzw. Anschlußstift 6 versehenen Kappenteil 7, eine Glasmembran 8, einen inneren Leitungsdraht 9, eine innere Elektrode 10 und eine innere Lösung 11 (beispielsweise eine gesättigte wäßrige Lösung von Kaliumchlorid). Die Glaselektrode 5 ist so aufgebaut, daß sie vom Boden des zentralen Körpers 1 aus leicht in das Innere des letzteren eingefügt werden kann und natürlich, sofern erforderlich, auch leicht in entsprechender Weise aus dem zentralen Körper 1 herausgenommen werden kann; so daß beim Einfügen der Glaselektrode 5 in den zentralen Körper 1 ein inniger Kontakt des Leitungs- bzw. Kontaktstifts 6 mit einem konkaven Teil 12 des Kontaktstifts 2 hergestellt wird, indem der Leitungs- bzw. Kontaktstift 6 in den konkaven Teil 3 eingefügt wird. Mit 13 ist eine Dichtung bzw. Dichtpackung bezeichnet, die mit einem hydrophoben Material, wie beispielsweise Polytetrafluoräthylenharz, beschichtet ist, und die leicht in den Zwischenraum zwischen der Glaselektrode 5 und dem zentralen

Körper 1 eingefügt werden kann, um den Eintritt einer Probenlösung in das Innere des zentralen Körpers 1 zu verhindern; und diese Dichtung 13 bzw. Dichtpackung kann natürlich auch leicht herausgenommen werden. Das Bezugszeichen 14 ist einer Schutzkappe aus Plastik- bzw. Kunststoffmaterial zum Schutz der Glaselektrode 5 zugeordnet, und diese Schutzkappe 14 wird an bzw. über der Außenseite der Glaselektrode 5 angebracht, indem ein Schraubengewinde 15 in der Innenseite der Kappe 14 und ein Schraubengewinde 16 am unteren Ende des zentralen Körpers 1 dazu benutzt wird; und natürlich kann die Schutzkappe 14 leicht ausgebaut oder herausgenommen bzw. -geschraubt werden. Die Glaselektrode 5 ist in der Kombinations-Elektrode durch den zentralen Körper 1, die Dichtung bzw. Dichtpackung 13 und die Kappe 14 befestigt bzw. wird durch die erwähnten Teile ortsfest in der Kombinations-Elektrode gehalten. Mit 17 ist die Seitenwand bezeichnet, die mit bzw. aus einem festen, dauerhaften, stabilen und porösen Material hergestellt ist, wie beispielsweise organischem Material, z. B. Polypropylen, Polyäthylen, Polyvinylchlorid und/oder Teflon bzw. Polytetrafluoräthylen etc., oder beispielsweise anorganischem Material von keramischem Zustand, dessen Hauptanteil Metalloxyd ist, z. B.  $Al_2O_3$  oder  $SiO_2$ , oder beispielsweise anorganischem Material von keramischem Zustand, das mit einem organischen Material beschichtet ist, etc., und die Seitenwand 17 bildet eine Flüssigkeitsverbindung bzw. eine Flüssigkeitsverbindungsstelle einer Bezugselektrode 18. Weiterhin ist die Seitenwand 17 mittels einem daran vorgesehenen Innengewinde 19 und einem am zentralen Körper 1 befindlichen Außengewinde 21 am zentralen Körper 1 angebracht bzw. auf diesen aufgeschraubt, und natürlich kann die Seitenwand 17 leicht angebracht oder abgeschraubt bzw. abgenommen werden. Mit 23 ist eine interne Lösung (beispielsweise eine gesättigte, wäßrige Lösung von Kaliumchlorid) der Bezugselektrode 18 bezeichnet, während 24 eine innere Elektrode ist, wobei die innere bzw. interne Elektrode 25 durch einen Leitungsdraht 25 mit einem Leitungs- bzw. Kontaktstift 26 verbunden ist. 27 ist ein zweiter Körper, der unter Benutzung eines daran vorgesehenen Außengewindes 28 und eines auf der inneren Wand des oberen Teils der Seitenwand 17 vorgesehenen Innengewindes 29 leicht angebracht bzw. aufgeschraubt oder abgenommen bzw. abgeschraubt werden kann. 30 ist ein Thermistor oder ein sonstiger geeigneter Temperaturfühler, der in dem zweiten Körper 27 vorgesehen ist und zur Kalibrierung der Temperatur benutzt wird. 31 ist ein Leitungs- bzw. Kontaktstift, der mit dem Thermistor bzw. dem Temperaturfühler 30 verbunden ist, während 32 ein Leitungs- bzw. Kontaktstift zur Verbindung mit Masse und 33 eine metallische Kappe ist, die an der Seitenwand 17 und an dem zweiten Körper 27 leicht angebracht sowie natürlich auch leicht davon abgenommen werden kann, wozu ein auf der Innenwand der

Kappe 33 vorgesehenes Innengewinde 34 und ein damit zusammenwirkendes, auf der äußeren Wand der Seitenwand 17 vorgesehenes Außengewinde 35 sowie ein ebenfalls mit dem Innengewinde 34 zusammenwirkendes Außengewinde 36 auf der äußeren Wand des zweiten Körpers 27 dient. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß zum zusätzlichen Zuführen vor interner Lösung 23 die metallische Kappe 33 und der zweite Körper 27 einmal abgenommen werden. Wie die Fig. 2 zeigt, wird die Kombinationselektrode nach der Erfindung in einer solchen Weise geschützt, daß der obere Teil durch die metallische Kappe 33, der mittlere Teil durch die Seitenwand 17 und der untere Teil durch die Schutzkappe 14 jeweils geschützt werden. Darüber hinaus ist in den Figuren der Zeichnung mit 37 ein Stiftgehäuse bzw. ein Stiftaufnahme- bzw. -halterungsteil bezeichnet, während 38, 39, 40 und 41 O-Ringe sind.

Aus der obigen Beschreibung läßt sich ersehen, daß im Falle eines Austausch der Glasmembran 8, welche unter den verschiedensten Komponententeilen der Kombinations-Elektrode der wichtigste Teil ist und welche so zart ist, daß sie leicht zerstört bzw. beschädigt werden kann, sofern dieser Austausch notwendig wird letzterer leicht dadurch ausgeführt werden kann, daß man die Glaselektrode 5 nach einer einfacher vorhergehenden Behandlung, wie es das Abnehmen der Schutzkappe und der Dichtung bzw. Dichtpackung 13 ist, herausnehmen kann.

Weiterhin sind die Teile oder Materialien, die bei jedem Austausch als Abfall weggeworfen werden, so geringfügig, daß infolgedessen die Kombinations-Elektrode der Erfindung ökonomisch ist, weil die Glaselektrode 5 so in dem Körper aufgebaut ist, daß sie eine kleinstmögliche Anzahl notwendiger Teile als Glaselektrode 5 umfaßt, wie die mit dem herausragenden Leitungs- bzw. Kontaktstift 6 versehene Kappe 7, die Glasmembran 8, den internen Leitungsdraht 9, die interne Elektrode 10 und die interne Lösung 11 etc. Darüber hinaus kann, da die Kombinations-Elektrode der Erfindung durch die metallische Kappe 33 am oberen Ende durch die starke bzw. stabile Seitenwand 17 im mittleren Teil und durch die Schutzkappe 14 im unteren Teil geschützt ist, diese Elektrode nicht durch einen einfachen Zusammenstoß mit einem anderen Körper beschädigt bzw. zerstört werden, und außerdem kann der Körper der Kombinations-Elektrode nach der Erfindung als Ganzes bzw. insgesamt eine gut ausschende und klare sowie vorteilhafte Form haben, beispielsweise eine stabartige Form, wie sie in Fig. 2 gezeigt ist, da die Glaselektrode in das Innere des zentralen Körpers 1 eingefügt und die Bezugselektrode 18 an der Außenseite des zentralen Körpers 1 angebracht wird, und dieses erbringt eine leichte Handhabbarkeit beim Gebrauch und bei der Aufbewahrung der Kombinations-Elektrode.

FIG. 3a

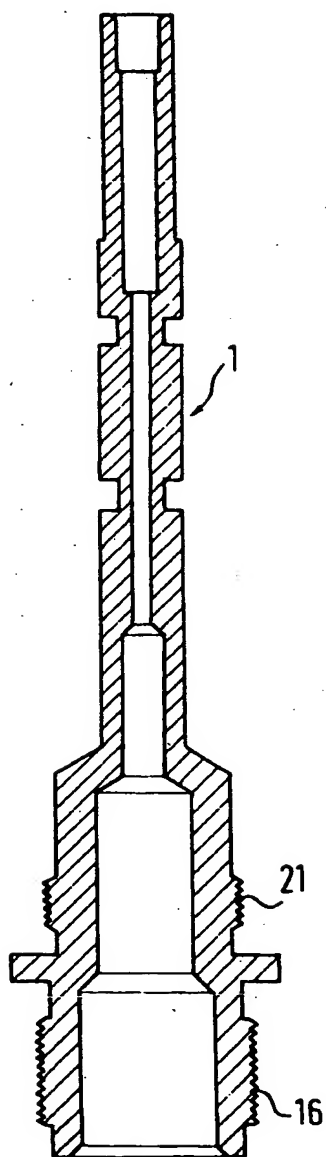


FIG. 3b

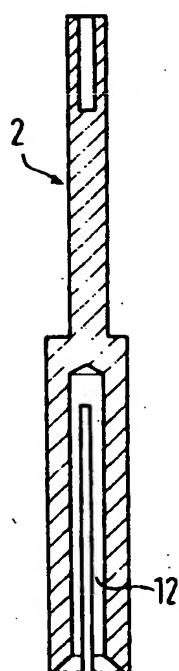


FIG. 3c

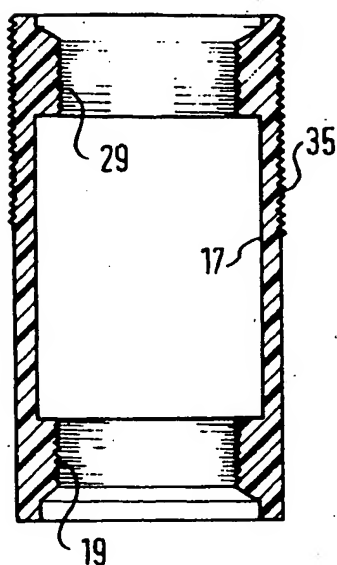


FIG. 3d

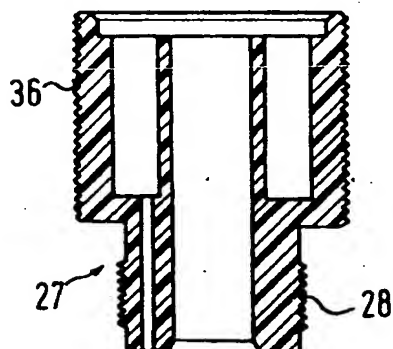


FIG. 3e

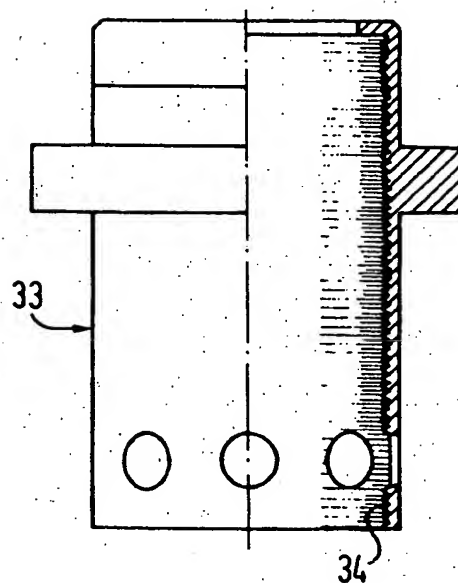


FIG. 3f

